

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A61K 7/13, C09B 57/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/19725

(43) Internationales A1

DE

Veröffentlichungsdatum:

14. Oktober 1993 (14.10.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP93/00755

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. März 1993 (29.03.93)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(30) Prioritätsdaten:

P 42 11 450.0 P 43 01 818.1

6. April 1992 (06.04.92)

23. Januar 1993 (23.01.93) DE Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF ÁKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Straße 113, D-4000 Düsseldorf (DE). MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstraße 27, D-4019 Monheim (DE). BÜTTNER, Roswitha [DE/DE]; Kleverstraße 46, D-4000 Düsseldorf (DE).

(54) Title: AGENTS FOR COLOURING KERATIN-CONTAINING FIBRES

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRBEN VON KERATINHALTIGEN FASERN

(57) Abstract

The objects of the invention are agents for colouring keratin-containing fibres containing isatine or an isatine derivative and an aminoacid or oligopeptide. In a preferred embodiment, these colorants also contain a physiologically tolerable ammonium or metal salt.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die Isatin oder ein Isatinderivat und eine Aminosäure oder Oligopeptid enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Färbemittel zusätzlich ein physiologisch verträgliches Ammonium- oder Metallsalz.

ENSDOCID <WO__9319725A1_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BBE BF BG BJ CCF CCH CS CZ DE DK ES FI	Österreich Australien Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Kanada Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun Tschechischen Republik Deutschland Dänemark Spanien Finnland	FR GA GR GN GR HU IE IT JP KP KR LU LL LL MC MC MC MI MN	Frankreich Gabon Vereinigtes Königreich Guinea Griechenland Ungarn Irland Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan Licchtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar Mali Mongolei	MR MW NL NO NZ PL PT RO RU SE SK SN SU TD TG US VN	Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Föderation Sudan Schweden Slowakischen Republik Senegal Soviet Union Tschad Togo Ukraine Vereinigte Staaten von Amerika
---	--	--	---	--	--

Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern

Gegenstand der Erfindung sind Isatine und Aminosäuren oder Oligopeptide enthaltende Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichem Haar. In einer besonderen Ausgestaltung enthalten diese Färbemittel Ammonium- oder Metallsalze.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar farbintensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H2O2, was häufig eine Schädigung der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert. Ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Färbesysteme auf Basis von Isatin oder Isatinderivaten bieten hier eine Alternative. Isatin ist als Direktfarbstoff zum Färben von Keratinfasern alleine oder in Kombination mit Chinonfarbstoffen in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 35 147 beschrieben worden. Die Variationsbreite der erzielbaren Nuancen ist jedoch beschränkt. In den allermeisten Fällen erhält man eine goldfarbene Färbung.

Ein anderes Färbeverfahren für keratinische Fasern wird in EP-A 359 465 beschrieben. Hier wird die Färbung mit Hilfe eines aus der Reaktion eines Isatinderivats mit einem Anilinderivat entstehenden Ketimins erzielt. Das Ketimin wird entweder als solches auf keratinische Fasern aufgebracht und entwickelt dort eine Färbung, oder aber eine aus einem Isatinderivat und einem Anilinderivat bestehende Mischung wird auf die Faser aufgebracht und bildet zunächst "in situ" das Ketimin, woraufhin sich auf der Faser die Färbung entwickelt.

Die Färbung wird in beiden Fällen ohne Zusatz von Oxidationsmitteln erzielt. Der katalytische Einfluß des Keratins ist jedoch zur Ausbildung der Färbung zwingend notwendig. Ein weiterer Nachteil ist, daß Anilinderivate dermatologisch und toxikologisch nicht unbedenklich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbemittel auf der Grundlage von Isatinderivaten und toxikologisch unbedenklichen aminhaltigen Verbindungen zu finden, wobei auf die Verwendung von Anilinderivaten verzichtet werden soll.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Aminosäuren und Oligopeptide mit Isatinderivaten in Gegenwart von keratinhaltigem Material Farbstoffe bilden, die gut auf keratinhaltige Fasern aufziehen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I

wobei R^1 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, eine C_2 - C_{20} -Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R^6R^7N -Gruppen bedeuten, worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R^2 , R^3 , R^4 und R^5 auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einem wasserhaltigen Träger.

Als keratinhaltige Fasern kommen z. B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Obwohl die besten Färbungen an Keratinfasern erzielt werden, können die erfindungsgemäßen Färbemittel prinzipiell auch zum Färben anderer Naturfasern wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Besonders gute Färbeergebnisse erzielt man mit den erfindungsgemäßen Mitteln, wenn im Isatinderivat der Formel I \mathbb{R}^1 Wasserstoff

ENSDOCID <WO__9319725A1_I_>

ist und R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen oder R⁶R⁷N-Gruppen darstellen, worin R⁶ und R⁷ Wasserstoff bedeuten. Am vorteilhaftesten ist der Grundkörper Isatin selbst.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Ornithin, Asparagin, Glutamin, 3-Aminopropionsäure, 6-Aminocapronsäure und deren Gemische, die z. B. durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen zugänglich sind.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die natürlichen L-Aminosäuren oder ein Gemisch aus D- und L-Aminosäuren verwendet werden; es können auch D-Aminosäuren verwendet werden. Es muß auch nicht zwischen sauer und alkalisch reagierenden Aminosäuren entschieden werden.

Vorzugsweise ist in den erfindungsgemäßen Färbemitteln neben einem Isatinderivat der Formel I jedoch mindestens eine der α-Aminosäuren enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Ornithin und Threonin enthalten.

Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide. Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Ohne Ein-

schränkung sind z.B. zu nennen: Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Collagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide.

Mit den zur Verfügung stehenden Aminosäuren und Oligopeptiden läßt sich ein breites Farbspektrum abdecken. Zur Farbnuancierung kann jedoch auch eine Mischung von verschiedenen Aminosäuren oder Oligopeptiden verwendet werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist deshalb ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das neben einem Isatinderivat der Formel I mindestens eine α -Aminosäure, vorzugsweise eine aus der oben genannten Gruppe, enthält.

Besonders gute Färbeergebnisse erzielt man, wenn die erfindungsgemäßen Färbemittel zusätzlich bestimmte Ammonium- oder Metallsalze enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze enthalten.

Die Salze sollten in den zum Einsatz kommenden Mengen physiologisch verträglich sein.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, wobei als Salze die Halogenide, Nitrate, Nitrite, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Sulfate, Carbonate, Succinate, Phosphate, Phosphonate oder Sulfonate von Ammoniumionen bzw. der oben aufgeführten Metalle enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind Färbemittel, die Salze ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und -sulfat, Calciumchlorid und -gluconat, Strontiumchlorid und -nitrat, Aluminiumchlorid und -lactat, Zinkchlorid und -sulfat, Kupfer-(II)-chlorid und -sulfat und Lanthannitrat enthalten.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen intensive Färbungen mit einem großen Nuancenspektrum. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Haarfärbemittel mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mMol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Geeignete wasserhaltige Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele, oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie z. B. Shampoos, oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher Zubereitungen sind z. B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide. Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form. Wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z.B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z. B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fraktionen und -Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische, anionische, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothensäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, Elektrolyt- und Puffersalze, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfumöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z.B. Ascorbinsäure.

Der pH-Wert der Zubereitung liegt entweder im Bereich des sich für die jeweilige Aminosäure, Aminosäuremischung bzw. Oligopeptid oder Oligopeptidmischung spontan einstellenden pH-Wertes, er kann aber auch auf einen Wert zwischen 3 und 10 eingestellt werden, vorzugsweise liegt der pH-Wert bei ca. 6. Dabei ist zu beachten, daß die Farbnuance in einigen Fällen pH-abhängig ist.

Für die Konfektionierung der Ammonium- oder Metallsalz-haltigen Färbemittel gibt es mehrere Möglichkeiten. Die drei Basisbestandteile Isatinderivat, Aminosäure (bzw. Oligopeptid) und Salz können gemeinsam in einer wasserhaltigen Zubereitung oder aber auch in zwei oder drei voneinander getrennten wasserhaltigen Zubereitungen enthalten sein.

In der folgenden Darstellung steht I für Isatinderivat, A für Aminosäure (bzw. Oligopeptid), S für Salz:

- Konfektionierung in einem Behälter: I + A + S
- 2) Konfektionierung in zwei Behältern:
 - a) Behälter 1 : I + S, Behälter 2 : A
 - b) Behälter 1 : A + S, Behälter 2 : I
 - c) Behälter 1 : A + I, Behälter 2 : S

Bei jeder der drei Konfektionierungsvarianten 2a), 2b) und 2c) können die Komponenten vor der Anwendung auf dem Haar zusammengemischt werden oder aber nacheinander auf das Haar aufgebracht werden. Bei einer getrennten Applikation auf dem Haar bestehen die beiden Möglichkeiten, zunächst den Inhalt des Behälters 1 und anschließend den Inhalt des Behälters 2 auf das Haar aufzutragen oder aber zuerst den Inhalt des Behälters 2 und anschließend den Inhalt des Behälters 1 aufzutragen.

3) Konfektionierung in drei Behältern: Behälter 1 : I, Behälter 2 : A, Behälter 3 : S. Die drei Komponenten I, A und S können in einer beiliebigen Reihenfolge nacheinander auf das Haar aufgebracht werden, sie können aber auch kurz vor der Anwendung zusammengemischt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst nur zwei der drei Komponenten I, A und S zusammenzumischen, diese Mischung auf das Haar aufzubringen, um dann erst die dritte Komponente hinzuzugeben.

Bevorzugt sind die Konfektionierungen in einem oder in zwei Behältern. Bei einer Konfktionierung in zwei Behältern ist die Variante 2c) bevorzugt, wobei die Haare mit der Salz-Zubereitung vorbehandelt werden.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Erfindungsgemäße Färbemittel ohne Ammonium- oder Metallsalz

Beispiel 1

Es wurden wäßrige Lösungen bzw. Aufschlämmungen von jeweils 2 Gew.-% Isatin mit 2 Gew.-% α-Aminosäure bzw. mit dem Tripeptid Glutathion bereitet und darin zu 90 % ergraute, aber nicht besonders vorbehandelte Haarsträhnen 2 Stunden lang bei 45 °C eingebracht. Es wurden folgende Färbungen erzielt:

Tabelle 1

	N	pH-Wert	
Aminosäure	Nuance	pn-wer c	
L-Arginin	rot	9,2	
L-Lysin	rot	8,9	
L-Cystein	orangebraun	4,2	
L-Methionin	orangerot	4,6	
L-Tyronin	goldorange	3,6	
L-Valin	rotorange	4,7	
L-Glycin	orangerot	5,7	
L-Glutaminsäure	orangerot	3,4	
L-Histidin	orangerot	6,7	
L-Asparaginsäure	braunorange	3,2	
L-Alanin	braunorange	5,6	
DL-Tryptophan	goldbraun	4,8	
L-Cystin	goldorange	4,9	
L-Leucin	orangerot	6,3	
L-Isoleucin	orangerot	5,0	
DL-Phenylalanin	goldbraun	4,9	
DL-Serin	orangerot	5,1	
DL-Threonin	orangerot	4,8	
L-Hydroxyprolin	grünblau	5,8	
L-Prolin	blau	4,6	
L-Glutathion	orangerot	2,6	

Die in der Tabelle angegebenen pH-Werte wurden gegen Ende der Reaktion des Isatins mit der jeweiligen Aminosäure bzw. dem Glutathion gemessen.

Beispiel 2

Es wurde folgendes Färbemittel zur Anwendung auf dem Haar bereitet:

Johannisbrotkernmehl	2,0 g
Natriumacetat	1,0 g
Ascorbinsäure	1,0 g
Fettalkohol-C12-C18-sulfat, Natriumsalz	
Isatin	1,0 g
L-Prolin	2,0 g
DL-Tryptophan	0,5 g
	1,5 g
Wasser	ad 100 g

Das Färbemittel wurde auf hellblondes Naturhaar aufgetragen und dort 2 Stunden lang bei 36 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Es resultierte eine naturbraune Farbe.

Erfindungsgemäße Färbemittel mit Ammonium- oder Metallsalz

Beispiel 3

Herstellung einer Färbelösung:

Es wurde eine Aufschlämmung von 1 mMol Isatin und 1 mMol Aminosäure bzw. Oligopeptid in 100 ml Wasser bereitet. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthielten zusätzlich 1 mMol Ammonium- oder Metallsalz (Ausnahme: im Falle von AlCl3 und Al-lactat wurde zwischen 0,05 und 1 mMol variiert). In einigen Fällen wurde der Färbelösung 1 mMol Natriumacetat (NaAc), Kaliumacetat (KAc) oder Na-glykolat zugesetzt.

Die Aufschlämmung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt. In diese Färbelösung wurden zu 90 % ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbezeiten, Farbnuancen und Farbtiefen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

: keine oder eine sehr blasse Ausfärbung

(+) : schwache Intensität

+ : mittlere Intensität+(+) : mittlere bis starke Intensität

++ : starke Intensität

++(+) : starke bis sehr starke Intensität

+++ : sehr starke Intensität

N
e
_
_
_
e)
•
9
_
F
••
_

Aminosäure (bzw. Oligopeptid)	Salze*	Färbetemperatur (in °C)	Färbezeit (in Stunden)	Färbenuance	Farbtiefe
L-Prolin	(NH4)2CO3 NAAC (NH4)2CO3 NAAC (NH4)2CO3 NAAC	c 40 c 40 c 35	2,0 0,5 0,5	dunkelviolett violett violett	‡ ‡ + + +
L-Arginin	(NH4)2CO3 Sr(NO3)2 NAAC MgC12 NAAC (NH4)2CO3 NAAC CaC12 NAAC CaC12 NAAC	35 35 40 40 35	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	violettrot rotviolett rotviolett violettrot rosarot	(+) +++++
L-Tryptophan	A1C13 (0,5 mMo1) A1C13 (0,5 mMo1) A1C13 (0,05 mMo1)	1) 40 1) 35 1) 35	2,0	dunkelbraun mittelrotbraun	+ ‡ + .

Fortsetzung Tabelle 2

Aminosäure (bzw. Oligopeptid)	Salze*	Färbet (in	Färbetemperatur (in °C)	Färbezeit (in Stunden)	Färbenuance	Farbtiefe
			-	•		1
	Sr(NO ₂) ₂	NaAc	40	0,5	rotoraun	-
	Sr(N02)2	NaAC	35	0,5	rotbraun	+
	2/50m/15	NaAr	40	0.5	schwarzviolett	+++
	502/bun/	No. No.	- C	er.	dunkelviolett	‡
L-Irytophan	(NH4)2C03	Nake	20 .	, c	braunorange	+
	(MM4/2003 0	NaAc	35	5,0	mittelbraun	(+)+
						•
•		NaAc	35	0,5	mittelbraun	(+)+
	Al-lartat		35	0,5	rotbraun	‡ `
		KAC	35	0,5	mittelbraun	++
	7-61-		35	0.5	ge 1 bgrün	(+)
		la_olv[o.eN	35	2.0	ge 1bgrün	+
		Na dr	40	0,5	kupfer	+
1 	N 21717	NaAc	35	0,5	kupfer	(+)+
L-1 yros III	N 6(60N)3	NAAC	40	0,5	braunorange	+
	Al-lactat N	NAAC	. 40	0,5	gelbbraun	+
	(NH4)2CO3 N	NaAc	35	0,5	olivgrün	+
		NHAAC	35	0,5	braungelb	+
		Nagr	32	0,5	braungelb	+
L-Dopa	71717	NaAc	35	0,5	orangegelb	(+)+
	503	NaAc	35	0,5	gelborangebraun	+

* Wenn nicht anders angegeben, 1 mMol eines jeden aufgeführten Salzes pro 100 ml Wasser.

Beispiel 4

Folgendes Färbemittel wurde zur Anwendung auf dem Haar bereitet:

Johannisbrotkernmehl	2,0 g
Natriumacetat	1,0 g
Ascorbinsäure	1,0 g
Fettalkohol C _{12/18} -sulfat, Na-salz Isatin	1,0 g
	13 mMo1
L-Prolin	3,25 mMol
L-Tryptophan	9,75 mMol
Sr(NO ₃) ₂	1,0 g
Wasser	ad 100 g

Das Färbemittel wurde auf hellblondes Naturhaar aufgetragen und dort 2 Stunden bei 35°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet. Es resultierte eine naturbraune Nuance.

Patentansprüche

 Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I,

$$R^3 = 0$$

$$R^4 = 0$$

$$R^3 = 0$$

$$R^3$$

wobei R1 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, 4 C-Atomen, eine bis Hydroxyalkylgruppe mit 2 C2-C20-Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder R⁶R⁷N-Gruppen bedeuten, worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen und zwei benachbarte Gruppen R², R^3 , R^4 und R^5 auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einem wasserhaltigen Träger.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Isatinderivat der Formel I Rl Wasserstoff ist und R2, R3, R4 und R5 unabhängig von inander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen oder R 6 R 7 N-Gruppen darstellen, worin R 6 und R 7 Wasserstoff bedeuten.

ø

- Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I Isatin ist.
- 4. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3 enthaltend mindestens eine α-Aminosäure, vorzugsweise aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin.
- 5. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 4, enthaltend zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze,
- 6. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze Halogenide, Nitrate, Nitrite, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Sulfate, Carbonate, Succinate, Phosphate, Phosphonate oder Sulfonate sind.
- 7. Mittel nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze ausgewählt sind aus der Gruppe Ammoniumcarbonat-, -chlorid und -acetat, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und -sulfat, Calciumchlorid und -gluconat, Strontiumchlorid und -nitrat, Aluminiumchlorid und -lactat, Zinkchlorid und -sulfat, Kupfer-(II)-chlorid und -sulfat und Lanthannitrat.

- 8. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes wasserlösliches Oligopeptid in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.
- 9. Haarfärbemittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mMol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, enthalten ist.



0

International application No.

A. CI	ACCIDICATION OF CUE		FCI/EP	93/00/33
Int.	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
1				
B. FIF	g to International Patent Classification (IPC) or to	both national classification	and IPC	
	ELDS SEARCHED			
	documentation searched (classification system follow	ed by classification symbols)		
Int. C	1.5 A61K; C09B		-	
Document	ation searched other than minimum documentation to	he extent that such document	s are included in	n the fields careabad
		,		- the field scattling
Electronic	data base consulted during the international search (na			
	and the fact partonal seasch (na	me of data base and, where pr	acticable, searc	th terms used)
C DOC	D.C. Marian Co. Van Taran Co.			
	JMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, wher	e appropriate, of the relevan	nt passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 2 181 750 (L'OREAL) 29 April 1987			1
	cited in the application			
	& de 3635147			
	see the whole document			
A	DATABASE WPIL			1-9
	Week 4389,	_		1-5
	Derwent Publications Ltd., L AN 89-314090	ondon, GB;		
	& JP, A, 1 233 210 (KAO CORP)		
	19 September 1989 see abstract			
.				
A	FR, A, 2 252 841 (HENKEL KGA 27 June 1975	4)		1-4
ĺ	see the whole document			
.		-/		
		•		
Further	documents are listed in the continuation of Box C	See patent fam	ily annex.	
Special c	ategories of cited documents:	"T" later document will"		mating of City
A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance date and not in conflict with the application but cited to understant the principle or theory underlying the investigation.				
to be of particular relevance the principle or theory underlying the invention the principle or theory underlying the invention "X" document which may throw doubte as a relevance that the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered as a relevance.				
special rea	ason (as specified)	step when the docum	COL IS MAKEU AIOD	-
means	referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combined with one or	more other cuch	claimed invention cannot be step when the document is documents, such combination
document the priority	published prior to the international filing date but later that y date claimed	and a decided to a pe	INCH SETTING ID (D	e art
ate of the act	tual completion of the international search			
07 June	1993 (07.06.93)	Date of mailing of the into 22 June 1993 (emational sear 22 OS 021	ch report
				į
	ling address of the ISA/	Authorized officer		
	Patent Office			
∝imile No.	·	Telephone No.		i

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 2 716 671 (HENKEL KGAA) 19 October 1978 see claims	1
	·	
	•	
	-	·
	•.	
	<u>.</u>	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300755 SA 71816

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/0

07/06/93

Patent document cited in search report	Publication date		ent family mber(s)	Publication date
GB-A-2181750	29-04-87	FR-A- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- JP-A- US-A-	2588473 905607 1274178 673944 3635147 62093218 4750908	17-04-87 16-04-87 18-09-90 30-04-90 16-04-87 28-04-87 14-06-88
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- JP-A- JP-B- CA-A- DE-A,C GB-A- US-A-	874062 50088240 51047778 1062617 2455376 1460952 3993436	29-07-77 15-07-75 16-12-76 18-09-79 05-06-75 06-01-77 23-11-76
DE-A-2716671	19-10-78	None		

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RM POST

PCT/EP 93/00755

	'V	Internationales Agentzeichen	
I. KLASSIFIKATI N DES A	NMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehrere	Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶	
Nach der Internationalen Pat Int.Kl. 5 A61K7/	enthlassifikation (IPC) oder nach der nationalen 13; C09B57/00	Kinssifikation und der IPC	
<u></u>			
II. RECHERCHIERTE SACI			
		findestpriifstoff 7	
Klassifikationssytem		Klassifikationssymbole	
Int.K1. 5	A61K ; C09B		
	Recherchierte nicht zum Mindestpräfstoff g unter die recherchierte	ehörende Veröffentlichungen, soweit diese m Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSCHLAGIGE VERO	FENTILCHUNGEN 9		
Art.º Kennzelchnung	der Veröffentlichung 11 , soweit erforderlich un	ter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
	2 181 750 (L'OREAL) pril 1987		1
& de3	r Anmeldung erwähnt 635147 das ganze Dokument		
Week	ASE WPIL 4389, nt Publications Ltd., Lon	don, GB;	1-9
& JP, 1989	-314090 A,1 233 210 (KAO CORP) 19 Zusammenfassung	. September	
27. J	2 252 841 (HENKEL KGAA) uni 1975 das ganze Dokument		1-4
Stelle	das ganze bordinent		
"A" Veröffentlichung, die definiert, aber nicht: "E" älteres Dokument, die tionalen Anneidedat "L" Veröffentlichung, die zweifelhaft erscheiner fentlichungsdatum ein nannten Veröffentlich anderen besonderen ("O" Veröffentlichung, die eine Benutzung, eine bezieht "P" Veröffentlichung, die	n angegebenen Veröffentlichungen 10: den allgeneinen Stand der Technik als besonders bedeutsam anzusehen ist is jedoch erst am oder nach dem interna- me veröffentlicht worden ist geeignet ist, einen Priorititsanspruch ner zulassen, oder durch die das Veröf- ner anderen im Recherchenbericht ge- nung belegt werden soll oder die aus einem Frund angegeben ist (wie ausgeführt) e sich auf eine mündliche Offenbarung, Ansstellung oder andere Maßnahmen vor dem internationalen Anmeldela- beanspruchten Prioritätisdatum veröffent-	"I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem in meldedatum oder dem Prioritätsdatum ver ist und mit der Anmeldung nicht kollidier Verständnis des der Erfindung zugrundel oder der ihr zugrundellegendem Theorie a. "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur te Erfindung kann nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden. "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur te Erfindung kann nicht als auf erfinderis rubend betrachtet werden, wenn die Veröfentlichung nacheren Veröffentlichung zu anderen Veröffentlichung gebracht wird und die einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben i	röffentlicht worden t, sondern nur zum egenden Prinzips ngegeben ist ngg die beanspruch- erfinderischer Tätig- ng; die beanspruch- scher Tätigkeit be- ffentlichung mit hungen dieser Kate- ese Verbindung für
IV. BESCHEINIGUNG			
Datum des Abschlusses der in	ternationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recher	ch en berichts
07	JUNI 1993	2 2. 06. 93	
Internationale Recherchenbeh	ome DPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollnächtigten Bediens COUCKUYT P.J.R.	iteten

Permilati PCT/ISA/210 (Blati 2) (James: 1965)

Art °	LAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) Kennzeichnung der Veröffentlichung, sowalt erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	DE,A,2 716 671 (HENKEL KGAA) 19. Oktober 1978 siehe Ansprüche	1
	-	
	·	
	·	
	-	



ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300755 SA 71816

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentfakumente angesehen.

Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Pamilienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/06/93

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung 29-04-87	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB-A-2181750		FR-A- BE-A- CA-A- CH-A-	2588473 905607 1274178 673944	17-04-87 16-04-87 18-09-90 30-04-90
		DE-A- JP-A- US-A-	3635147 62093218 4750908	16-04-87 28-04-87 14-06-88
FR-A-2252841	27-06-75	JP-C- JP-A- JP-B- CA-A- DE-A,C GB-A- US-A-	874062 50088240 51047778 1062617 2455376 1460952 3993436	29-07-77 15-07-75 16-12-76 18-09-79 05-06-75 06-01-77 23-11-76
DE-A-2716671	19-10-78	. Keine		

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtshlatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

RPO PORM POSTS

THIS PAGE BLANK (USPTO)